



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 198 23 670 A 1**

⑤1 Int. Cl. 6:
C 02 F 1/46
C 02 F 1/00

②1 Aktenzeichen: 198 23 670.0
②2 Anmeldetag: 20. 5. 98
④3 Offenlegungstag: 25. 11. 99

DE 198 23 670 A 1

⑦1 Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑦4 Vertreter:
PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 10707 Berlin

⑦2 Erfinder:
Podolyak, Vladimir, 39112 Magdeburg, DE;
Feldbacher, Michael, 39128 Magdeburg, DE;
Hartung, Gunnar, 39291 Hohenwarthe, DE

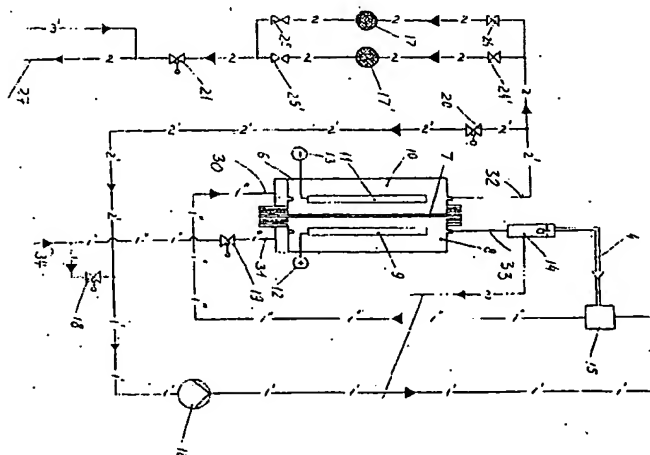
⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 43 18 628 A1
US 53 76 240 A
US 50 07 994 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur elektrochemischen Enthärtung von wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere von Wasser aus Wasserleitungsrohrnetzen

⑤7 Es wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zur elektrochemischen Enthärtung von wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere von Wasser aus einem Wasserleitungsrohrnetz vorgeschlagen, wobei die zu behandelnde Flüssigkeit einer Kathodenkammer mit Kathode und einer Anodenkammer mit Anode zugeführt wird und in der Anodenkammer gasförmiger Sauerstoff gebildet wird. Dabei wird die Flüssigkeit in der Kathodenkammer durch die elektrochemischen und chemischen Reaktionen enthärtet. In der Zuführleitung zu der Kathodenkammer ist eine Mischvorrichtung zum Mischen von Sauerstoff mit Flüssigkeit vorgesehen, durch die die gesamte der Kathodenkammer zugeführte Flüssigkeitsmenge strömt, wodurch letztere mit dem in der Anodenkammer gebildeten Sauerstoff gesättigt wird.

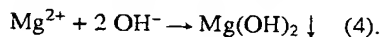
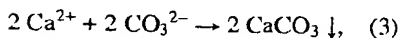
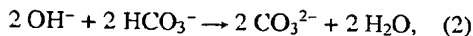
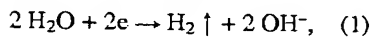


DE 198 23 670 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Enthärtung von wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere von Wasser aus Wasserleitungsrohren nach dem Oberbegriff des Hauptanspruchs und des Nebenanspruchs.

Es ist allgemein bekannt, daß die in allen Wassern vorhandenen Härtesalze zu technischen und ökologischen Problemen führen. Daher werden Verfahren zur Wasserenthärtung eingesetzt, die heutzutage fast ausschließlich chemische Verfahren sind. Bei diesen Verfahren entsteht ein großer Bedarf an chemischen Mitteln bei der Wartung und Regeneration, was zu einer wachsenden Umweltbelastung des Abwassers und des Bodens führt.

Außerdem sind Verfahren und Vorrichtungen zur Enthärtung von elektrisch leitfähigen Flüssigkeiten, insbesondere Wasser bekannt, die ein Elektrolysegerät mit einer Anodenkammer und einer Kathodenkammer mit entsprechender Anode und Kathode aufweisen, die mit einer Stromquelle verbunden sind. In diesen Elektrolysegeräten, die verhältnismäßig viel Elektroenergie verbrauchen, wird das Wasser in Wasser- und Sauerstoff elektrochemisch aufgespalten. Dabei wird im Katholyt ein alkalisches Medium gebildet. In diesem Medium kristallisieren die Härteverbindungen mit den härtebildenden Kationen Ca^{2+} und Mg^{2+} in Kristallisationskernen aus und es kommt zu der Suspension nach folgenden Reaktionen:



Dann werden die Härteverbindungen CaCO_3 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in Form von feinkörnigen Kristallisationskernen mit einer Größe von einigen Zehntel von Mikrometern bis ca. 5 μm mit dem Katholytenfluß einem WasserreinigungsfILTER (Schlammabscheider) zugeführt. Anschließend kommt der von den kristallförmigen Teilchen der Härteverbindungen gereinigte Katholyt seiner Verwendung zu. Die Schlammabscheider können mittels bekannter Verfahren von den sich ansammelnden Härtesalzen gereinigt werden, um diese als Baumaterial zu nutzen oder sie über die Kanalisation abzuleiten. Dabei werden keine chemischen Reagenzien im Prozeß der Wasserenthärtung verwendet.

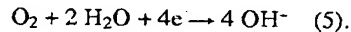
Der Anolyt kann mittels zweier Verfahren ausgenutzt werden. Einerseits wird er in einen Dekarbonisator eingeleitet, in ihm von Kohlensäure befreit und bei einem Untersäuregehalt mit dem gereinigten Katholyt gemischt und der Verwendung zugeführt. Andererseits wird der saure Anolyt in einen von zwei WasserreinigungsfILTERn zur Lösung darin befindlicher Härteverbindungen eingeleitet und die neutrale Lösung wird dann in die Kanalisation abgegeben. Dabei bleibt der ursprüngliche Salzgehalt des Rohwassers erhalten, da die der Natur entnommenen Salze über das Abwasser wieder zugeführt werden. Während der Reinigung des einen WasserreinigungsfILTERs von Härtesalzablagerungen arbeitet der andere Filter zur Reinigung des Katholyts.

In den bekannten Vorrichtungen für die elektrochemische Enthärtung des Wassers mit unlöslichen Anoden wird das Gas Sauerstoff an der Anode und Wasserstoff an der Kathode ausgeschieden, so daß ein hochexplosives Gemisch entstehen kann. Ein ebenfalls explosives Gemisch kann aus der Verbindung von Wasserstoff mit Luft entstehen.

Ein Problem besteht noch darin, daß Kathode und Schei-

dewand zwischen Kathodenkammer und Anodenkammer durch die Ablagerungen der Härtesalze verschmutzt werden können und die feindispersen, sich in der Kathodenkammer bildenden Kristallisationskerne sehr schwer in den WasserreinigungsfILTERn aufgehoben werden. Alles dies führt zur Vergrößerung des Energieverbrauchs infolge des Wachstums des elektrischen Widerstandes zwischen den Elektroden sowie des großen hydraulischen Widerstandes der in diesem Fall erforderlichen sehr feinen WasserreinigungsfILTER zur Filterung des Katholyts. Um dies zu vermeiden, werden komplizierte, sehr platzraubende Vorrichtungen zur Reinigung des Katholyts bei kleinerem hydraulischen Widerstand erforderlich. Solche Vorrichtungen sind nur für große Betriebe mit möglicher Verwertung der anfallenden Härteablagerungen als Baumaterial oder ähnliches zu rechtfertigen.

Aus dem Patent SU 1562325 A1 ist eine Vorrichtung mit einem Elektrolysegerät, wie oben beschrieben, bekannt, bei dem aus dem Anolyten Sauerstoff abgeschieden wird. Der Katholyt wird über ein Filter geleitet und ein kleiner Teil des Katholyten wird dem Prozeß, das heißt der Kathodenkammer, wieder zugeführt, wobei dem zugeführten Teil Sauerstoff über einen Injektor zugemischt wird. Bei dieser bekannten Ausführungsform werden die zur Ausscheidung der Härtesalze aus dem Katholyten erforderlichen Hydroxylionen nicht nur mittels der Aufspaltung des Wassers nach der Reaktion entsprechend Gleichung (1) gebildet, sondern es wird auch der sich in der Anodenkammer bildende Sauerstoff in einem Teil des Katholyts, im Stand der Technik wird 20% angegeben, gelöst entsprechend der folgenden Reaktion:



Auch diese Maßnahme schließt jedoch nicht die Reaktion entsprechend Gleichung (1) mit der Wasserstoffbildung aus und gleichermaßen ist der Energieaufwand groß. Der Teil des von Sauerstoff gesättigten Wasser ist relativ klein in bezug auf das in die Kathodenkammer eingeführte Wasser.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur elektrochemischen Enthärtung von elektrisch leitenden Flüssigkeiten zu schaffen, die ohne chemische Reagenzien auskommen, einen großen Wirkungsgrad aufweisen und umweltfreundlich sowie energiesparend sind, wobei die Vorrichtung einen kompakten Aufbau haben soll.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Hauptanspruchs und des Nebenanspruchs in Verbindung mit den Merkmalen der jeweiligen Oberbegriffe gelöst.

Durch die in den Unteransprüchen angegebenen Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen möglich.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die zu behandelnde Flüssigkeit einem mit einer Scheidewand ausgestatteten Elektrolysegerät mit einzelnen Strömen von verschiedenen Durchflußmengen in die Anoden- und Kathodenkammer zugeführt und die Enthärtung der Flüssigkeit in der Kathodenkammer geschieht durch die elektrochemische Kathodenreaktion mit Sauerstoff, der an der unlöslichen Anode gebildet wird. Es findet keine elektrolytische Zersetzung des Wassers in der Kathodenkammer statt und Hydroxylionen werden ausschließlich aus dem gebildeten Sauerstoff erzeugt. Um die erforderliche Menge des Sauerstoffes im Katholyten zu lösen und dadurch genügend Hydroxylionen durch die elektrochemische Reaktion (5) zu erzeugen, wird vorgeschlagen, in den Flüssigkeitskreis mehr Flüssigkeit in Umlauf zu bringen als für die Enthärtung benötigt

wird, denn der Sauerstoff ist im Wasser verhältnismäßig wenig lösbar. Die Bildung von gasförmigem Wasserstoff auf der Kathodenseite und damit die Gefahr der Entstehung eines explosiven Wasserstoff-Sauerstoff- oder Wasserstoff-Luft-Gemisches wird dabei ausgeschlossen. Die größte Bedeutung kommt dabei dem verminderten Verbrauch an Elektroenergie zu.

Vorteilhafterweise wird insbesondere bei erhöhten Wasserhärten, das heißt mehr als 6–10 mval/l Kalkhärte oder 3–5 mval/l Magnesia Härte über die Kathodenkammer wesentlich mehr Flüssigkeit zusätzlich in einem Umwälzkreis umgewälzt, als im entsprechenden Moment im Betrieb gebraucht wird. Dies führt zum vollständigen Lösen des Sauerstoffs für die elektrochemischen und dann chemischen Reaktionen der Ausscheidung von Härtesalzen und auch zur Beschleunigung der Sauerstoffdiffusion an die Kathodenfläche. Infolgedessen ist die Verweildauer der kleindispersen Kristallisationskerne im Umlaufkreis des Katholyts größer und es können sich auf ihnen mehr Härtesalze ablagern, so daß die Kristallisationssteichen in größerem Maße wachsen und leichter in mechanischen Reinigungsfiltern ausgeschieden werden können, um ein reines Filtrat zu bekommen. Die verhältnismäßig große Geschwindigkeit in der Kathodenkammer, die bis fünfmal größer als in den bekannten Einrichtungen ist und durch den Koeffizient $K = f(t)[H_{Ca}/2 + H_{Mg}]$ bestimmt wird, beschleunigt außerdem bei erhöhter Wasserhärte den Prozeß des Massenaustausches und begünstigt die Reinhaltung der Kathode und der Scheidewand. Dabei ist der Koeffizient K das Verhältnis der Durchflussumengen von der im Umwälzkreis umlaufenden Flüssigkeit und der zur Enthärtung zuströmenden Flüssigkeit, H_{Ca} und H_{Mg} die Kalk- und magnesia Härte bei der Dimension mval/l, $f(t)$ der Temperaturkoeffizient. Außerdem erhöht sich die Geschwindigkeit der Reaktionen, mehr Kristallisationskerne werden nicht an harten Flächen sondern im Flüssigkeitsstrom gebildet, auch die Reaktionsfläche der Kathode wegen des intensiveren Umflusses sauber. Auf diese Weise kommt es nicht zu einem Anstieg der Potentialdifferenz zwischen Elektroden und der erforderlichen elektrischen Leistung. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren läuft die Hauptkathodenreaktion für den Erhalt der Hydroxydionen entsprechend Gleichung (5) ab und die Ausscheidung der Härtebildner erfolgt nach den chemischen Reaktionen entsprechend Gleichung (3) und (4). Dementsprechend findet die Kathodenreaktion nach Gleichung (1) nicht statt, weil für ihren Verlauf mehr Energie bzw. ein größeres negatives Potential erforderlich ist, das heißt, es läuft zuerst die Hauptreaktion entsprechend Gleichung (5) ab und bleibt erhalten. Daraus folgt, daß der Wasserstoff nach der Reaktion entsprechend Gleichung (1) bei den angewandten Potentialwerten nicht gebildet und der Sauerstoff entsprechend der Reaktion (5) vollständig genutzt wird. Die Gefahr der Bildung eines explosiven Gemisches ist deshalb nicht gegeben.

Um den Erhalt der erforderlichen Reaktionsprodukte, das heißt des Sauerstoffs auf der Anodenfläche und der Hydroxylionen auf der Kathodenfläche zu gewährleisten, werden die Kathoden aus dem Werkstoff mit einer erhöhten Überspannung für die Wasserstoffausscheidung und die Anoden mit einer gesenkten Überspannung für die Sauerstoffausscheidung hergestellt.

Mit der Erfindung stellt sich ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Enthärtung des Wassers ohne umweltschädigende und teure Chemikalien vor, die außerdem eine hohe Energieeinsparung (zwischen 35 bis 70%) und eine geringere Gefährdung bei einer einfacheren Wasserrreinigungsverfahren ermöglichen.

Die Erfindung kann zum Beispiel in Kraftwerksanlagen anstelle der zur Zeit angewandten chemischen Wasseraufbe-

reinigung zur Enthärtung des Wassers eingesetzt werden. Außerdem eignet sie sich zur Wasserenthärtung für verschiedene Wärmetauscher, Kühler usw. Durch das Weichmachen des Wassers kann dieses Verfahren ebenfalls für Reinigungs- und Waschvorgänge und dergleichen verwendet werden.

Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind in der Zeichnung dargestellt und werden in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtung nach einem ersten Ausführungsbeispiel, und

Fig. 2 die erfindungsgemäße Vorrichtung nach einem zweiten Ausführungsbeispiel.

Die in Fig. 1 dargestellte Anlage zum Enthärten einer leitfähigen Flüssigkeit, zum Beispiel Wasser, weist als Hauptbestandteil ein Elektrolysegerät 6 mit einer neutralen für Ionen durchlässigen Scheidewand oder Diaphragma 7 auf, durch die eine Anodenkammer 8 und eine Kathodenkammer 10 gebildet werden. In der Kathodenkammer befindet sich eine Netzkathode 11, die eine große Wasserstoffüberspannung und eine große spezifische Fläche aufweist, und in der Anodenkammer 8 ist eine perforierte unlösliche Anode 9 vorgesehen, die eine niedrige Sauerstoffüberspannung aufweist. Anode 9 und Kathode 11 sind an die positive Klemme 12 und die negative Klemme 13 einer nicht dargestellten Konstantstromquelle angeschlossen, die vorzugsweise regelbar ist und die Stromstärke in Abhängigkeit von der Menge der zu entfernenden Kationen der Härtebildner regeln kann.

Kathodenkammer 10 und Anodenkammer 8 sind jeweils mit Zuführleitungen 30, 31 und Abführleitungen 32, 33 verbunden, wobei die Zuführleitung 31 der Anode über ein Ventil 19 an eine Zuleitung 34 des zu behandelnden Wassers angeschlossen ist. Die Zuführleitung 30 in die Kathodenkammer 10 ist Bestandteil eines Leitungsweges, der sich von der Zuleitung 34 über ein Ventil 18, eine Pumpe 16 einem Mischapparat 15 in die Kathodenkammer 10 erstreckt. Die Abführleitung 33 der Anodenkammer 8 ist an eine Trennvorrichtung 14 zur Ableitung des sich in der Anodenkammer 8 bildenden gasförmigen Sauerstoffs angeschlossen, von der aus eine Sauerstoffleitung 4 zu dem Mischapparat 15 geht. Von der Trennvorrichtung 14 führt eine Leitung 3 zu einem nicht dargestellten Entkarbonisator.

Die Abführleitung 32 aus der Kathodenkammer 10 spaltet sich in drei Leitungswege auf, von denen zwei Leitungswege über die Ventile 24 und 24' mit zwei als Wasserreinigungsfiler 17 und 17' ausgebildeten Abscheideeinrichtungen verbunden sind. Hinter den Filtern 17, 17' werden die Leitungen hinter zwei Ventilen 25, 25' wieder zusammengeführt, wobei die entsprechende Leitung über ein Ventil 21 in den Betrieb 27 hinausgeführt wird. Entsprechend kann die aus dem Entkarbonisator kommende Leitung 3' dem Betrieb 27 zugeleitet werden. Die Ventile sind entsprechend ihren Funktionen als Regelventile oder selbsttätige Sperrventile ausgebildet.

Die Vorrichtung arbeitet entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wie folgt.

Das von der Zuleitung 34 zugeführte zu behandelnde Wasser strömt über die Rohrleitung 1* durch das Regelventil 19 über die Zuführleitung 31 in die Anodenkammer 8 des Elektrolysegerätes 6 und über das Regelventil 18 entsprechend dem Weg 1' zu der Pumpe 16 und weiter über den Mischapparat 15, über den Leitungswege 1' und die Zuführleitung 30 in die Kathodenkammer. Dabei beträgt die in die Anodenkammer 8 geleitete Wassermenge 10 bis 20% der in die Kathodenkammer geleiteten Wassermenge. Auf der unlöslichen Anode 9, die eine niedrige Sauerstoffüberspan-

nung aufweist, läuft eine elektrochemische Anodenreaktion mit der Bildung von gasförmigem Sauerstoff und Wasserstoffkationen ab. Mittels der selbsttätigen Trennvorrichtung 14 wird der gasförmige Sauerstoff über die Leitung 4 in den Mischapparat 15 abgeleitet, wo er mit dem von der Pumpe 16 geförderten Wasser gemischt und darin gelöst wird. An der Netzkathode 11 läuft die elektrochemische Reaktion entsprechend Gleichung (5) mit der Bildung einer entsprechenden Menge der Hydroxylionen ab, die in der Kathodenkammer 10 die Härtebildner Ca^{2+} und Mg^{2+} in die fast unlöslichen Kristallisationskerne CaCO_3 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ verbinden (siehe Reaktionen entsprechend Gleichungen (2) bis (4)). Auf den Kristallisationskernen lagern sich aktiv weitere Härteverbindungen ab.

Aus der Kathodenkammer 10 gelangt das bearbeitete Wasser über die Abführleitung 32 bei geschlossenem Ventil 20 in den Leitungsweg 2 und strömt durch die selbsttätigen Sperrventile 24 und/oder 24' zu den Wasserreinigungsfiltren 17 und/oder 17'. Von dort fließt das filtrierte enthärtete Wasser über die Sperrventile 25 und/oder 25' und wird über das Regelventil 21 der Nutzung, das heißt dem Betrieb, zugeführt.

Bei erhöhter Wasserhärte wird zur Bildung eines Umwälzkreises über die Pumpe 16 das Ventil 20 geöffnet und es bildet sich der Umwälzkreis über den Leitungsweg 2', 1' mit der Pumpe 16, dem Mischapparat 15 und dem Leitungsweg 1". Dadurch wird eine große Wasserdurchflußmenge in der Kathodenkammer zur Verfügung gestellt, wodurch die Kathodenfläche sauber und ohne Ablagerungen von Härteverbindungen und somit aktiv für die Kathodenreaktion bleibt. Außerdem wird der benötigte gasförmige Sauerstoff vollständig im Mischapparat 15 gelöst. Der gelöste Sauerstoff ist dabei ausreichend um alle Härtebildner mittels der entsprechenden elektrochemischen und chemischen Reaktionen in die, in den Wasserreinigungsfiltren 17 und 17' sich ablagernden kristallförmigen Teilchen umzuwandeln. Wenn die zugeführte Härte des Rohwassers bei konstanter Temperatur sinkt, wird die Größe der Durchflußwassermenge so geregelt, daß sie in gleichem Maße sinkt. In der Kathodenkammer 10 wird die bis zu fünffache Durchflußmenge des eigentlichen Bedarfs an enthärtetem Wasser umgewälzt.

Der Umwälzkoeffizient K , der das Verhältnis der Durchflußmenge von dem im Umwälzkreis umlaufenden Gemisch aus zu enthärtendem Wasser und Katholyt und der Durchflußmenge des zur Enthärtung eintretenden Wassers angibt, wird nach der folgenden Formel bestimmt:

$$k = f(t) [\text{H}_{\text{Ca}}/2 + \text{H}_{\text{Mg}}],$$

wobei H_{Ca} , H_{Mg} die Kalk- und Magnesiahardheit angeben und $f(t)$ den Temperaturkoeffizienten darstellt, der bei den Temperaturen 25°C, 40°C und 60°C die Werte 0,2; 0,26 und 0,36 annimmt. Die Größen der Umwälzkoeffizienten liegen ungefähr zwischen 1 und 5. Bei einer Koeffizientengröße von ≤ 1 ist genügend Sauerstoff im zu bearbeitenden Wasser, um den Enthärtungsprozeß ohne Umlaufen der Flüssigkeit im Umwälzkreis durchzuführen, so daß das Ventil 20 geschlossen wird. Bei höheren Temperaturen steigt die Intensität der Wasserenthärtungsprozesse bis zu einem bestimmten Wert und die Abmessungen der Elektrolysegeräten können kleiner gestaltet werden.

Das schwach saure Wasser aus der Anodenkammer 8 kann in zwei Varianten genutzt werden. Nach der Fig. 1 wird der Anolyt in einen Entkarbonisator über die Leitung 3 geführt, wo er von Kohlensäure befreit mit dem filtrierten Wasser über die Rohrleitung 3' gemischt und weiter der Nutzung 27 zugeführt wird. In diesem Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 werden die Wasserreinigungsfiltren 17 und 17'

von Ablagerungen mittels bekannter Verfahren befreit, wobei ein Filter in Betrieb bleibt und das andere abgeschaltet wird. Die Ablagerungen können als Baumaterial genutzt werden.

Entsprechend dem Ausführungsbeispiel nach Fig. 2 wird der aus der Anodenkammer 8 austretende Anolyt über die Rohrleitung 5 und die Ventile 22, 22' den Filtren an ihrem Ausgang zugeführt, damit das jeweilige Filter von den Ablagerungen der festen Phase der Suspension gereinigt werden kann, während in dem zweiten Filter das Wasser für den Betrieb 27 von den Härteverbindungen befreit wird. Die Reinigung geschieht im Gegenstrom und die Filter funktionieren abwechselnd. Bei der Reinigung eines Filters von Ablagerungen werden die Härteverbindungen in der sauren Lösung aus der Anodenkammer 8 gelöst und das fast neutrale Abwasser wird durch die Rohrleitung 5, und die Sperrventile 23 oder 23' in die Kanalisation 26 abgeleitet. Bei der Reinigung eines der Filter ist entweder Ventil 25 oder 25' geschlossen.

Es soll nun noch etwas genauer auf die manuelle und auf die automatische Regelung des Verfahrens eingegangen werden.

Mit Hilfe von Wasserzählern und der Ventile 18, 19 und 20 wird die erforderliche Menge des zu bearbeitenden Wassers in die Kathodenkammer 10 eingeführt. In die Anodenkammer werden ca. 10 bis 20% dieser Wassermenge eingeleitet. Die Wasserströme verlaufen folgendermaßen: Leitung 1, geöffnetes Ventil 18, Leitung 1', Pumpe 16, Mischapparat 15, Leitung 1", Kathodenkammer 10, Leitung 2, geöffnetes Ventil 24', Filter 17', geöffnete Ventile 25' und 21. Ein Teil des zugeführten Wassers folgt der Leitung 1* durch das Ventil 19 in die Anodenkammer 8. Zunächst läuft das Wasser aus der Anodenkammer 8 beispielsweise durch die Leitung 5, Ventil 22, Filter 17, Ventil 23 in die Kanalisation 26. Die Ventile 24 und 25 sind dabei geschlossen. Der Filter 17' reinigt das enthärtete Wasser von den Teilchen der Härteverbindungen, wobei die Ventile 24' und 25' geöffnet sind.

Der für die Reaktion benötigte Gleichstrom wird über die Klemmen 12 und 13 zugeführt, wobei die Stromstärke mittels eines Spannungsreglers eingestellt werden kann.

Nachdem das Wasser die Arbeitsfilter 17 und 17' passiert hat, wird die Wasserhärte bestimmt. Weiterhin wird der pH-Wert des die Kathoden- und Anodenkammern verlassenden Wassers gemessen. Ist die Restwasserhärte niedrig genug und erreicht der pH-Wert in der Kathodenkammer den Wert 11 und in der Anodenkammer den Wert 3, wird die stationäre Arbeitsweise eingestellt, das heißt das Ventil 20 geschlossen, so daß die Durchflußmengen des zu bearbeitenden Wassers im Ventil 18 und 21 gleich sind.

Wenn die Härte des Rohwassers zu hoch ist, ist es nicht möglich, an die Werte der Restwasserhärte und des pH-Wertes des Katholyts heranzureichen. Das Regelventil 20 wird geöffnet und die Durchflußmenge im Umwälzkreis wird erhöht. Infolgedessen wird mehr Sauerstoff im Mischer 15 gelöst, es werden entsprechend mehr Hydroxylionen in der Kathodenkammer gebildet und die Wasserhärte vermindert sich. Nachdem der Filter 17' aufgrund der Härtesalzablagerungen einen zu großen Widerstand erreicht hat, wird Filter 17 geöffnet (Ventile 24 und 25) und Filter 17' geschlossen (Ventile 24' und 25'). Gleichzeitig erfolgt die Regenerierung des Filters 17', indem der Anolyt eingeleitet wird. Filter 17 beginnt dann mit der Reinigung des Katholyts. In der Abführleitung 32 aus der Kathodenkammer 10 kann ein Ausgleichsbehälter vorgesehen sein (nicht dargestellt), der ein automatisches Entlüftungsventil aufweist, über das ein Überschuß an Sauerstoff entfernt werden kann. Außerdem gewährleistet ein solcher Behälter eine kontinuierliche Arbeit der Enthärtungsanlage bei veränderter Durchflußmenge

im Umwälzkreis. Die Regelventile 18, 19, 20 und 21 lassen sich während des Enthärtungsprozesses manuell steuern.

Bei einer automatischen Regelung ist ein Regelkreis mit einem Hauptregler vorgesehen, der die benötigten Parameter unterstützt. Ändert sich beispielsweise die Durchflußmenge, so verändert sich auch das Druckgefälle vor den Regelventilen 18, 19, 20, 21 in Meßdüsen, die mit Differenzdruckmessern verbunden sind, welche die Signale an den Hauptregler senden. Dieser übergibt ein entsprechendes Steuersignal an die Stellorgane 18, 19 und 21, die Ventile mit proportionaler Regelung sein können. Folgende Signale, die mit Meßvorrichtungen gemessen werden gehen ebenfalls in den Hauptregler ein: Härte des Ausgangswassers (Rohwasser) und dessen Temperatur. Der Hauptregler multipliziert diese Parameter mit entsprechenden vorgegebenen Bedingungen bzw. Algorithmen und übergibt die Steuersignale an das Stellorgan 20 und den Spannungsregler für die Konstantstromquelle. Der Spannungsregler steuert die Stromstärke und das Verhältnis der Durchflußmengen im Umwälzkreis und in der Rohwasserleitung. Somit ist ein kontinuierlicher Zufluß des zu bearbeitenden Wassers in den Umlaufkreis und eine Abführung des gereinigten Katholyts möglich. Sowohl der Reinigungsprozeß des Katholyts in den Filtern 17 und 17' als auch der Regenerationsprozeß der Filter kann leicht automatisiert werden. Anstelle der verwendeten Sperrventile werden dann Ventile mit elektrodynamischem Antrieb eingesetzt. Ist der hydraulische Widerstand eines Filters zu groß, gibt ein Differenzmanometer ein Signal an den Hauptregler. Dieser gibt einen Eingabebefehl, wodurch die Ventile geschlossen bzw. geöffnet werden. Die Filter 17 und 17' arbeiten dann gemäß ihrer Funktion als Regenerations- bzw. Reinigungsfilter.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Enthärtung von wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere von Wasser aus einem Wasserleitungsrohrnetz, bei dem die zu behandelnde Flüssigkeit einer Kathodenkammer mit Kathode und einer Anodenkammer mit Anode zugeführt wird, wobei in der Anodenkammer gasförmiger Sauerstoff gebildet wird und die Flüssigkeit in der Kathodenkammer durch die elektrochemischen und chemischen Reaktionen enthärtet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die gesamte der Kathodenkammer zugeführte Flüssigkeitsmenge mit dem in der Anodenkammer gebildeten Sauerstoff gesättigt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil des aus der Kathodenkammer austretenden Katholyts in den Strom der zu behandelnden Flüssigkeit in einem Umwälzkreis zurückgeführt und unter Sauerstoffanreicherung erneut in die Kathodenkammer geleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchflußmenge im Umwälzkreis mit steigender Härte der zu behandelnden Flüssigkeit erhöht bzw. mit sinkender Härte der zu behandelnden Flüssigkeit verringert wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis K der Durchflußmengen von dem im Umwälzkreis umlaufenden Gemisch aus zu enthärtender Flüssigkeit und Katholyt und der Durchflußmenge der zur Enthärtung zuströmenden Flüssigkeit bestimmt wird zu

$$K = f(t) [H_{Ca}/2 + H_{Mg}],$$

wobei H_{Ca} und H_{Mg} die Kalk- und Magnesia Härte ange-

ben und $f(t)$ ein Temperaturkoeffizient sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Temperaturkoeffizient bei 25°C, 40°C und 60°C jeweils 0,2; 0,26 und 0,36 beträgt und bei einem Verhältnis K von ≤ 1 der Umlaufkreis für den aus der Kathodenkammer austretenden Katholyt gesperrt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß 10 bis 20% der der Kathodenkammer zugeführten Flüssigkeit in die Anodenkammer eingeleitet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der aus der Kathodenkammer austretende und nicht in den Umwälzkreis geleitete Katholyt wechselweise in zwei Filterkreisen geführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der Anodenkammer austretende saure Flüssigkeit wechselweise in die Filterkreise im Gegenstrom geführt und abgeleitet wird.
9. Vorrichtung zur elektrochemischen Enthärtung von wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere von Wasser aus einem Wasserleitungsrohrnetz mit einem Elektrolysegerät, das eine Kathode aufnehmende Kathodenkammer mit Zu- und Abführleitungen und eine Anode aufnehmende Anodenkammer mit Zu- und Abführleitungen aufweist, die von einem ionendurchlässigen Diaphragma getrennt sind, mit einer Vorrichtung zum Sammeln des in der Anodenkammer erzeugten Sauerstoffs, und einer Mischvorrichtung zum Mischen des Sauerstoffs mit Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß in der Kathodenkammerzuführleitung (1', 1'', 30) für die Zufuhr der gesamten in der Kathodenkammer (10) zu behandelnden Flüssigkeit die Mischvorrichtung (15) angeordnet ist.
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführleitung in die Kathodenkammer Bestandteil eines Umwälzkreises (2', 1', 1'', 30) ist, der an die Abführleitung (32) der Kathodenkammer (10) angeschlossen ist, wobei in dem Umwälzkreis eine Pumpe (16) angeordnet ist.
11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode (9) als perforierte unlösliche Anode ausgebildet ist, die eine niedrige Sauerstoffüberspannung aufweist und die Kathode (11) als Netzkathode ausgebildet ist, die eine große Wasserstoffüberspannung und eine große spezifische Fläche aufweist, wobei Anode und Kathode mit einer regelbaren Konstantstromquelle verbunden sind.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Abführleitung (33) aus der Anodenkammer (8) mit einem Entkarbonisator verbunden ist.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Abführleitung (32) aus der Kathodenkammer mit mindestens zwei Filtern (17, 17') oder zwei Gruppen von Filtern zum Abscheiden von kristallförmigen Teilchen der Härteverbindungen verbunden ist, die abwechselnd durchströmbar sind.
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Abführleitung (33) der Anodenkammer (8) mit den zwei Filtern bzw. Filtergruppen an der zur Anschlußseite der Verbindung zur Kathodenkammer entgegengesetzten Anschluß-

seite der Filter verbunden ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

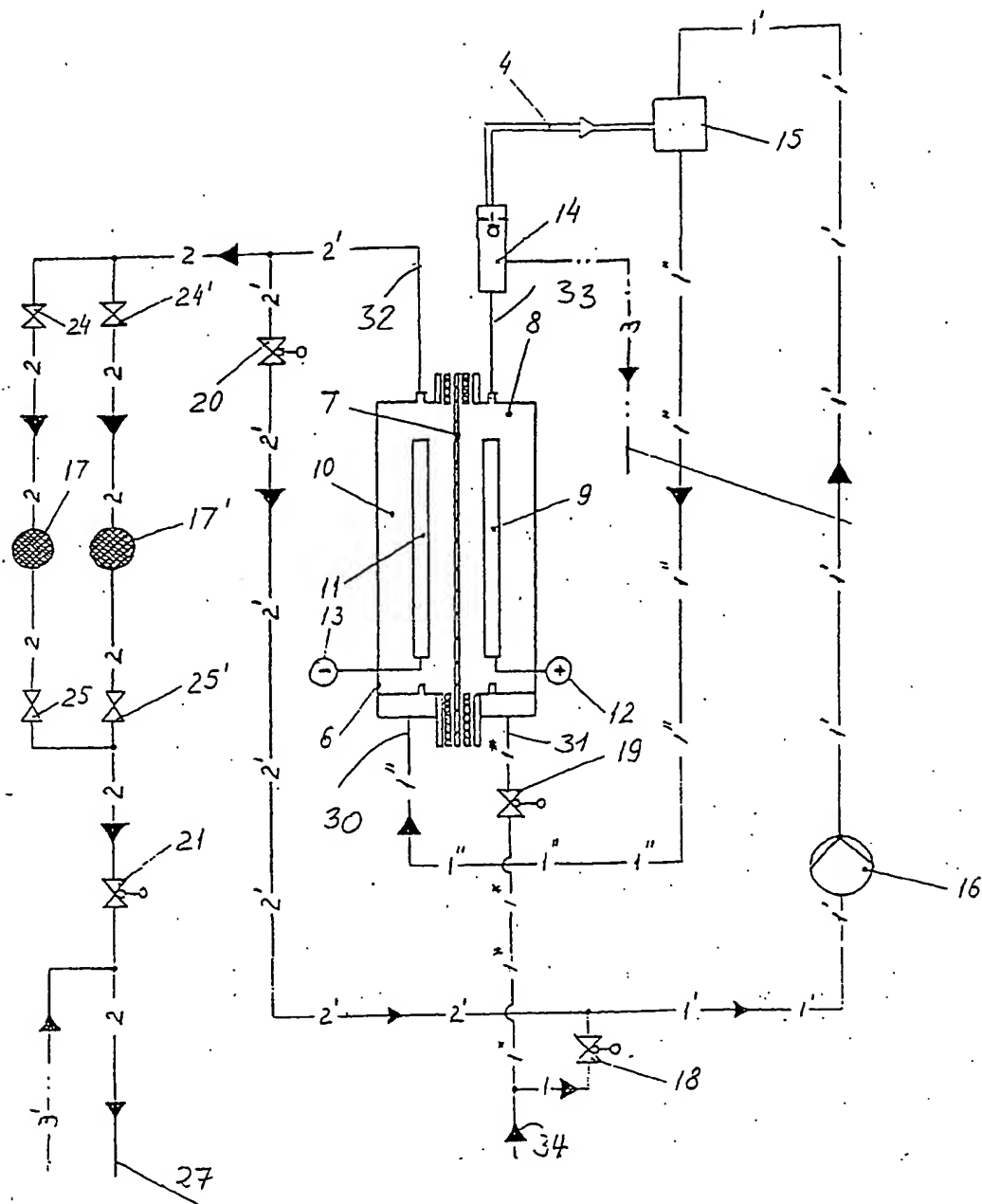


Fig. 1

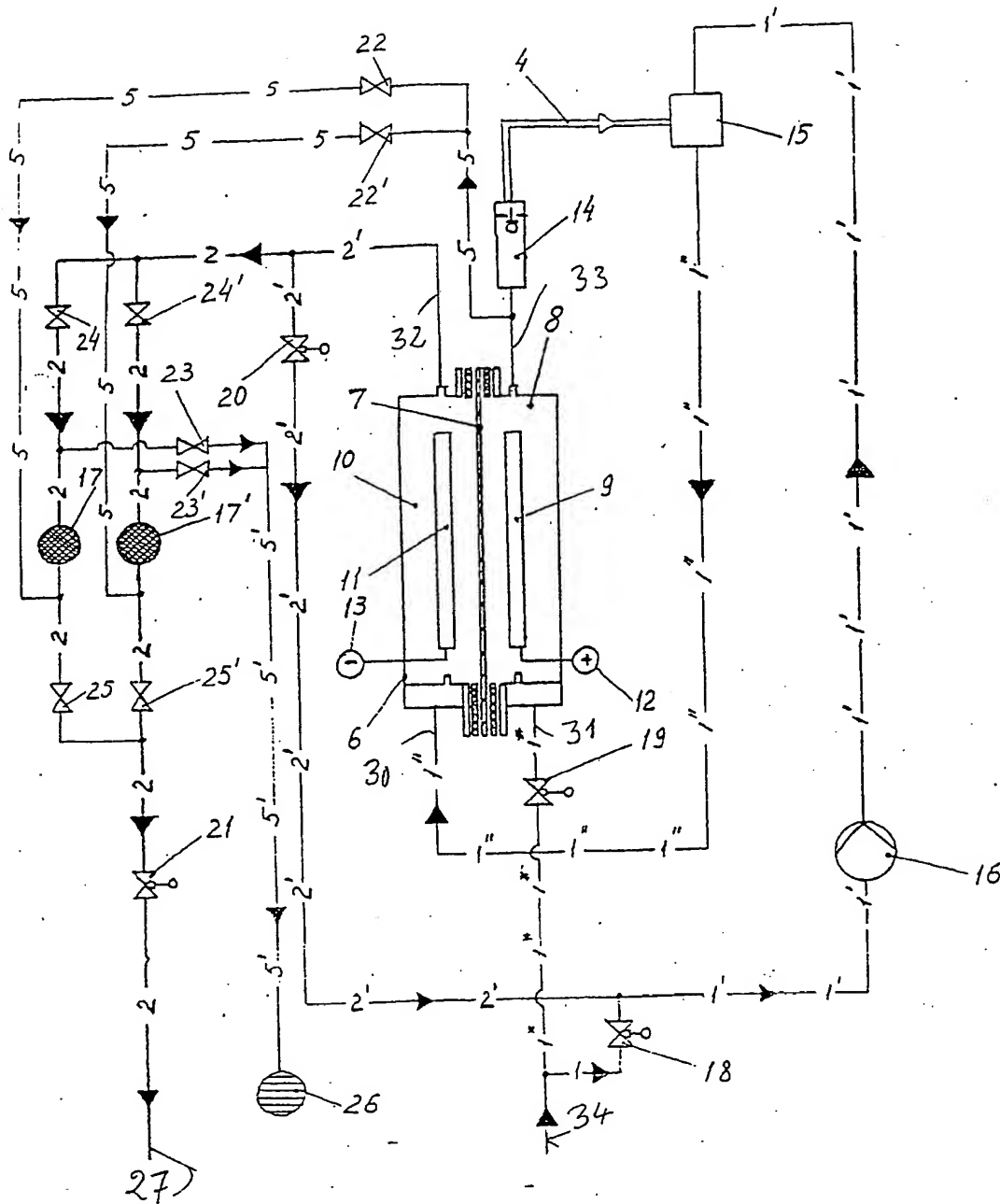


Fig. 2